



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 50 862 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 23 C 18/54**

②① Aktenzeichen: 100 50 862.6  
②② Anmeldetag: 6. 10. 2000  
④③ Offenlegungstag: 25. 4. 2002

DE 100 50 862 A 1

⑦① Anmelder:  
Atotech Deutschland GmbH, 10553 Berlin, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Patentanwälte Effert, Bressel und Kollegen, 12489  
Berlin

⑦② Erfinder:  
Hutchinson, Carl, 10557 Berlin, DE; Mahlkow,  
Hartmut, 12159 Berlin, DE; Sparing, Christian,  
13509 Berlin, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
DE 31 48 330 A1  
US 32 94 578  
JP 10-1 30 855 A  
JP 06-2 40 463 A

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Bad und Verfahren zum stromlosen Abscheiden von Silber auf Metalloberflächen

⑤⑦ Bestehende Methoden, die Lötbarkeit von Metalloberflächen, insbesondere Kupferoberflächen auf Leiterplatten, zu verbessern, leiden an dem Nachteil, daß entweder ungleichmäßig dicke Deckschichten auf den Metalloberflächen gebildet werden, daß diese Schichten sehr teuer sind oder daß umweltschädigende Bestandteile zu deren Herstellung eingesetzt werden. Außerdem sollen die Metalloberflächen auch geeignet sein, Bondverbindungen sowie elektrische Kontakte zu bilden. Zur Lösung dieser Probleme werden ein Bad und ein Verfahren zum stromlosen Abscheiden von Silber auf gegenüber Silber unedleren Metalloberflächen durch Ladungsaustauschreaktion, insbesondere auf Kupfer, beschrieben, die mindestens einen Silberhalogeno-Komplex, nicht aber ein Reduktionsmittel für Ag<sup>+</sup>-Ionen enthalten.

DE 100 50 862 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Bad und ein Verfahren zum stromlosen Abscheiden von Silber.

[0002] Bei der Herstellung von Leiterplatten und anderen Schaltungsträgern wird auf die nichtleitenden Oberflächen der Substrate im allgemeinen zunächst eine allseitige Kupferschicht aufgebracht, um die Oberflächen leitfähig zu machen. Üblicherweise werden dabei die nichtleitenden Wände der Löcher in den Substraten erstmalig metallisiert. Anschließend werden Leiterstrukturen auf den Oberflächen des Substrats gebildet. Hierzu sind verschiedene Verfahren einsetzbar. Ein übliches Verfahren besteht darin, zunächst eine meist mit einem photoempfindlichen Film gebildete Maske auf die Oberflächen aufzubringen, mit der ausschließlich diejenigen Bereiche der Oberflächen abgedeckt werden, in denen keine Strukturen gebildet werden sollen, während die den Leiterstrukturen entsprechenden Bereiche auf den Oberflächen freigehalten werden. In diesen Bereichen wird dann eine Kupferschicht mit einem elektrolytischen Verfahren abgeschieden, deren Dicke derjenigen der zu bildenden Leiterstrukturen entspricht. Danach wird auf die gebildete Kupferschicht eine weitere Metallschicht, beispielsweise eine Zinnschicht, elektrolytisch aufgetragen, die beim nachfolgenden Bilden der Leiterstrukturen als Ätzschutz dient. Anschließend wird die Maske von den Oberflächen entfernt und das freigelegte Kupfer in den den Leiterstrukturen nicht entsprechenden Bereichen abgeätzt. Abschließend wird auch die den Ätzschutz bildende Metallschicht entfernt, so daß die Leiterstrukturen gebildet werden.

[0003] Zur elektrischen Befestigung von Bauelementen, beispielsweise Widerständen, Kondensatoren und Halbleiterbauelementen, wurde bisher eine aus einer Legierung aus Zinn und Blei bestehende Lotschicht mit flüssigem Lot auf die desoxidierten Kupferoberflächen aufgetragen und überschüssiges flüssiges Lot an den Oberflächen und insbesondere aus den Löchern mit einem heißen Luftstrahl (Luftmesser) wieder entfernt. Dieses Verfahren ist als Heißluftverzinnsungsverfahren (Hot-air-leveling-Verfahren: HAL-Verfahren) bekannt. Meist wird das HAL-Verfahren erst nach dem Aufbringen einer Lötstopmaske durchgeführt, die aus einem Polymerfilm besteht und auf die Oberflächen der Leiterplatte mit Ausnahme der Bereiche aufgebracht wird, in denen die Bauelemente verlötet werden sollen. Dadurch gelangt das flüssige Lot ausschließlich zu den Stellen auf den Leiterplatten, an denen die Bauelemente elektrisch kontaktiert werden sollen.

[0004] Nach Bildung der Zinn/Blei-Schicht können die Bauelemente entweder im Durchsteckverfahren oder in der Oberflächenmontage auf die Leiterplatte montiert und dort verlötet werden. Da die Bauelemente häufig erst geraume Zeit nach der Herstellung der Leiterstrukturen auf den Leiterplatten montiert und verlötet werden, oxidieren die Kupferoberflächen, so daß deren Benetzbarkeit mit flüssigem Lot enorm herabgesetzt wird. Daher müßten die Leiterstrukturen vor dem Löten von den gebildeten Oxidschichten erst befreit werden. Durch die Bildung der Zinn/Blei-Schicht auf den Leiterstrukturen wird deren Oxidation vermieden, so daß die Bauelemente später problemlos montiert und verlötet werden können. Die mit dem HAL-Verfahren erzeugten Schichten dienen daher auch dazu, die Kupferoberflächen vor fortschreitender Oxidation zu schützen. Mit dem HAL-Verfahren präparierte Flächen lassen sich daher hervorragend löten. Außerdem sind die Leiterplattenoberflächen resistent gegen Oxidation und andere korrosive Prozesse.

[0005] Auch wenn bei Durchführung des HAL-Verfahrens eine Vergleichmäßigung der Dicke der Zinn/Blei-Schicht mit dem Luftmesser erreicht werden kann, verbleiben dennoch erhebliche Schichtdickenunterschiede auf den Leiterplattenoberflächen. Mit fortschreitender Erhöhung der Schaltdichte und mit Einführung einer automatischen Bestückung mit den Bauelementen müssen jedoch Leiterstrukturen mit möglichst planaren Oberflächen gebildet werden, die mit der HAL-Technik nicht erzielbar sind. Ebenso kommt es bei immer geringeren Abständen der Anschlußstellen für die Bauelemente (Pads) vermehrt zu einer Lotbrückenbildung. Daher sind alternative Verfahren zum HAL-Verfahren gesucht worden, mit denen diese Nachteile der gebildeten Zinn/Blei-Schichten auf den Kupferoberflächen vermieden werden können. Ein primäres Ziel hat dabei darin bestanden, die Oxidation der Kupferoberflächen zu verhindern und gleichzeitig die Anforderungen, die mit der fortschreitenden Miniaturisierung und Automatisierung der Bestückung gestellt werden, zu erfüllen.

[0006] Eine Abhilfe dieser Probleme ist durch die Bildung einer Schichtkombination von Nickel und Gold erreicht worden. Da die zu beschichtenden Leiterstrukturen im allgemeinen elektrisch voneinander isoliert sind, werden die beiden Metallschichten mit stromlosen Verfahren auf die Kupferoberflächen aufgebracht. Bei einem stromlosen-Beschichtungsverfahren ist ein elektrischer Anschluß der zu beschichtenden Bereiche der Kupferoberflächen an eine externe Stromquelle nicht erforderlich.

[0007] Die Nickel/Gold-Endschicht ist insbesondere für Anwendungen geeignet, bei denen höchste Qualitätsanforderungen bestehen. Sie ist nicht nur lötfähig sondern auch bondbar und bietet einen hervorragenden Korrosionsschutz. Außerdem kann sie auch zur Herstellung von elektrischen Kontaktflächen, beispielsweise in Schaltern und Steckkontakten eingesetzt werden. Diese Technik ist jedoch sehr teuer, so daß sich deren Anwendung auf hochwertige Schaltungen beschränkt. Eine Massenanwendung bleibt ihr verschlossen.

[0008] Eine andere qualitativ hochwertige Endoberfläche wird durch stromlose Beschichtung der Kupferoberflächen mit Palladium gebildet. Mit einer 0,2 µm dicken Palladiumschicht auf Kupfer wird beste Lötfähigkeit erreicht. Außerdem sind die Palladiumoberflächen wegen deren geringen Kontaktwiderstandes auch zur Herstellung von Kontaktflächen auf den Leiterplatten geeignet. Wegen des hohen Preises von Palladium verbietet sich allerdings ein Einsatz in der Massenfertigung.

[0009] Wesentlich preiswerter als eine Beschichtung mit der Schichtkombination aus Nickel und Gold oder mit Palladium ist die Bildung einer organischen Schutzschicht aus Alkylimidazolen oder Alkylbenzimidazolen auf den Kupferflächen. Diese Schutzschichten bieten einen wirksamen Anlaufschutz gegen die Oxidation der Kupferoberflächen. Außerdem sind sie sehr dünn, so daß sich die durch die ungleichmäßige Schichtdickenverteilung der HAL-Schichten auftretenden Nachteile nicht ergeben.

[0010] Nachteilig ist jedoch, daß die genannten organischen Schutzschichten nicht auch uneingeschränkt zum Bonden von ungehäuteten Halbleiterbauelementen geeignet sind, die direkt auf die Leiterplatten plaziert werden. Außerdem ist es nicht möglich, eine bereits in einem Lötverfahren beanspruchte Leiterplatte nochmals zu löten, da die Schutzschicht während des ersten Lötvorganges zerstört wird. Auch der Vorteil der Nickel/Gold-Schichtkombination und der Palladi-

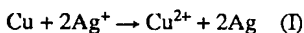
umschicht, daß elektrische Kontaktflächen auf den Leiterplatten gebildet werden können, kann mit den organischen Schutzschichten nicht realisiert werden.

[0011] In einer weiteren Verfahrensalternative werden die Kupferoberflächen der Leiterstrukturen durch Ladungsaustausch mit dem Kupfer stromlos mit Zinn beschichtet. Ebenso wie die organischen Schutzschichten bieten Zinnschichten jedoch nur einen geringen Anlaufschutz. Außerdem sind mit ihnen keine multifunktionalen Oberflächen herstellbar, da mit Zinnoberflächen keine elektrischen Kontakte gebildet werden können. Die Lötbarkeit der Zinnschichten ist zwar gegeben, da mit der Zinnschicht auch ein Anlaufschutz besteht. Mehrfachlötungen sind aber nur unter bestimmten Bedingungen möglich. Außerdem ist es nicht möglich, Kontaktschichten für Schalter und Steckkontakte herzustellen.

[0012] Die bekannten Verfahren werden je nach den zu erwartenden Anforderungen eingesetzt. Bei der Herstellung einfacher Leiterplatten wird beispielsweise lediglich eine für Lötanwendungen qualifizierte Endsicht gebildet. Hierzu reicht das HAL-Verfahren aus. Falls hochwertige Leiterplatten hergestellt werden sollen, die sowohl für Bondanwendungen geeignet sein als auch elektrische Kontaktflächen aufweisen sollen, werden eine Schichtkombination aus Nickel und Gold oder eine Palladiumschicht aufgetragen.

[0013] Mit dem Verzinnungsverfahren vergleichbar preiswert ist auch eine Beschichtung mit Silber. Schon bei geringen Schichtdicken erfüllt eine Silber-Endschicht auf Kupfer viele Bedingungen einer modernen Endsicht. Silberschichten können insbesondere nicht nur für Lötanwendungen eingesetzt werden, sondern auch für Bondanwendungen. Außerdem weisen diese Schichten auch einen sehr geringen Kontaktwiderstand auf, so daß sie auch zur Bildung von Steckkontakten an Leiterplatten und Schaltern eingesetzt werden können.

[0014] Die bekannten Verfahren zur Abscheidung von Silber auf Kupfer beruhen auf dem sogenannten Ladungsaustauschverfahren nach Gleichung (I):



[0015] Die Silberschicht kann etwa 0,2 µm dick sein. Sie schützt das Kupfer vor Oxidation. Durch die Silberoberfläche werden außerdem Mehrfachlötungen ermöglicht. Die Schicht ist planar und eignet sich auch für die Einpreßtechnik, bei der die Anschlußbeine von elektrischen Bauelementen in die Löcher in der Leiterplatte mechanisch eingepreßt werden, so daß ein elektrischer Kontakt mit den Leiterstrukturen gebildet wird. Auch nach Auslagerung einer mit Silberoberflächen versehenen Leiterplatte unter Dampf und Wärme sind die Ergebnisse der Lötbarkeit mit einer klassischen HAL-Oberfläche vergleichbar.

[0016] Zur Herstellung von Silberschichten auf Kupferoberflächen ist eine Vielzahl von Verfahren publiziert worden: In J. Electrochem. Soc. India (1967), Band 16, Seiten 85–89 werden verschiedene wäßrige Bäder zur Bildung von festhaftenden und gleichmäßigen Silberschichten auf Kupferoberflächen verglichen. Die Bäder enthalten Ammoniak, Silbernitrat und Natriumthiosulfat. Ferner wurde auch ein wäßriges Bad, enthaltend Silberbromid, Natriumthiosulfat und Natriumhypophosphit, untersucht. Es wird angegeben, daß die aus diesen Bädern abgeschiedenen Schichten schnell dunkel anlaufen.

[0017] In US-A-3,294,578 wird ein Verfahren zum stromlosen Beschichten von unedlen Metallen, beispielsweise von Aluminium, mit Silber beschrieben, bei dem eine Lösung eines Silberkomplexes mit Stickstoff enthaltenden Verbindungen als Komplexbildner eingesetzt wird. Als Komplexbildner werden unter anderem Pyrrolidone, beispielsweise N-Methylpyrrolidon, Amide, beispielsweise Dimethylformamid, Aniline sowie Amine vorgeschlagen.

[0018] In EP 0 081 183 B1 ist ferner ein Verfahren zum stromlosen Abscheiden von Silber- oder Goldschichten auf Oberflächen von unedlen Metallen angegeben. Bei diesem Verfahren wird das unedle Metall mit einem Beschichtungsbad in Kontakt gebracht. Das Bad enthält einen Metallkomplex, der durch Umsetzung eines Chlorides des einwertigen Silbers bzw. Goldes mit einer Base, die zur Komplexbildung mit Silber bzw. Gold befähigt ist, und mit Chlorwasserstoffsäure erhältlich ist. Als Komplexbildner werden insbesondere Ammoniumsalze, Amine, Aminosäuren, Amide, Harnstoff und dessen Derivate, Stickstoffheterocyclen, basische Phosphorverbindungen, ferner Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ether, Ketone, Ester, Carbonsäurenitrile sowie Schwefelverbindungen vorgeschlagen. Als Substrat wird unter anderem Kupfer angegeben. Als Silberionenquelle wird Silberchlorid gewählt. Geeignete Lösungsmittel sind gegenüber der Komplexbildungsreaktion inerte, insbesondere aprotische organische Lösungsmittel, beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff und insbesondere Aceton.

[0019] In WO 96/17974 A1 ist ein Verfahren zum Bilden eines Silberüberzuges auf der Oberfläche eines Metalls, insbesondere zur Beschichtung der Kupferflächen auf Lochwänden in Leiterplatten, beschrieben, das weniger elektropositiv ist als Silber. Hierzu wird die Metalloberfläche mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt gebracht. Die Lösung enthält Silberionen und einen mehrzähligen Komplexbildner und weist einen pH-Wert von 2–12 auf. Als Komplexbildner werden insbesondere Aminosäuren und deren Salze, Polycarbonsäuren, beispielsweise Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintetraessigsäure und N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin, ferner Tartrate, Citrate, Gluconate und Lactate sowie Verbindungen wie Kronenether und Kryptanden vorgeschlagen. Silber wird aus diesen Lösungen durch Ladungsaustauschreaktion abgeschieden. Die Lösungen sollen vorzugsweise im wesentlichen keine Halogenidionen enthalten.

[0020] In WO 96/17975 ist ein Verfahren zum Beschichten von Kupferoberflächen auf Leiterplatten mit Silber beschrieben, bei dem die Kupferoberflächen zunächst unter Bildung einer glänzenden, glatten Oberfläche geätzt und anschließend mit Hilfe einer Silberionen enthaltenden Lösung beschichtet werden. Die Silberionen können in Form ihrer Nitrat-, Acetat-, Sulfat-, Lactat- oder Formiat-salze eingesetzt werden. Vorzugsweise wird Silbernitrat verwendet. Gegebenenfalls können die Abscheidelösungen zusätzlich Komplexbildner enthalten, beispielsweise Aminosäuren und deren Salze, Polycarbonsäuren, beispielsweise Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintetraessigsäure und N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin, ferner Tartrate, Citrate, Gluconate und Lactate sowie Verbindungen wie Kronenether und Kryptanden.

[0021] In EP 0 797 380 A1 ist ein Verfahren zum Verbessern der Lötbarkeit von Kupferoberflächen, insbesondere von Leiterplatten, offenbart, bei dem auf die Oberflächen vor dem Löten eine Silberschicht durch Ladungsaustausch auf-

gebracht wird. Die Silberschicht wird durch In-Kontakt-Bringen der Oberflächen mit einer sauren Beschichtungslösung gebildet, die einen Silber-Imidazol-Komplex enthält. Als Silberionenquelle wird vorzugsweise Silbernitrat verwendet.

[0022] In Chemical Abstracts Plus 1995: 240074 zu JP-A-06240463 ist ein Verfahren zum Beschichten von feinem Kupferpulver mit Silber beschrieben, bei dem das Metallpulver mit einer wäßrigen Beschichtungslösung in Kontakt gebracht wird, die ein Silber-Komplexsalz enthält, das durch Umsetzung eines Silberhalogenids mit einem Komplexbildner für Kupfer gebildet wird. Diese Lösung enthält ferner vorzugsweise ein Sulfit als Stabilisator und ein pH-Einstellmittel.

[0023] In JP 05/287542 A2 ist ein stromloses Silberabscheidebad angegeben, das einen Silberionenkomplex sowie ein Reduktionsmittel, beispielsweise Hydrazin, enthält. Somit wird Silber nicht durch eine einfache Ladungsaustauschreaktion mit einem unedleren Metall sondern durch Reduktion mit dem Reduktionsmittel gebildet. Als Silberionenkomplex wird ein aus einer Silberhalogenidverbindung und einem Komplexbildner hergestellter Komplex verwendet. Beispielsweise werden als Komplexbildner Thiosulfat- und Sulfit-Anionen eingesetzt. Der pH-Wert des Bades wird mit Phosphat eingestellt.

[0024] In JP 09/302476 A2 ist ein stromloses Bad zur Abscheidung einer Zinn/Silber-Legierung angegeben, das zusätzlich zu nicht-cyanidischen Verbindungen von Silberionen nicht-cyanidische Zinn(II)-Verbindungen enthält. Zur Stabilisierung der Silberionen werden unter anderem Bromide und Iodide eingesetzt.

[0025] In Derwent Abstracts 1976-84390X zu SU-A-501116 ist eine Lösung zum Abscheiden von Silber auf Kupferoberflächen angegeben, die Silberchlorid, Kaliumferrocyanid, Kaliumthiocyanat, Natriumthiosulfat und Ammoniumhydroxid enthält. Die Lösung weist einen pH-Wert von 8-10 auf. Die Lösung wird zur Beschichtung von Feinstleiterzügen aus Kupfer auf anorganischen dielektrischen Substraten eingesetzt.

[0026] In Chemical Abstracts Plus 1998: 314996 zu JP-A-10130855 sind nicht-cyanidische Silberabscheidebäder angegeben, die Säureradikale und/oder Komplexbildner für Silberionen enthalten. Die Lösungen dienen zur Beschichtung von Zinn oder Zinnlegierungen. Als Säureradikale bzw. Komplexbildner werden unter anderem Nitrate, Sulfite, Chloride, Bromide, Iodide und Thiosulfate eingesetzt.

[0027] Bei vielen der beschriebenen Verfahren werden bekannte Komplexbildner für Silberionen verwendet, um eine brauchbare Abscheidung von Silber auf Kupfer zu gewährleisten. Eine große Anzahl der beschriebenen Komplexbildner sind biologisch schwer abbaubar und daher als umweltbelastend einzustufen. Die in EP 0 081 183 B1 beschriebenen Bäder enthalten aprotische organische Lösungsmittel und sind daher ebenfalls für eine moderne Produktion nicht zu gebrauchen.

[0028] Für die Produktion von Massengütern, beispielsweise Leiterplatten, ist es unerlässlich, daß einmal angesetzte Beschichtungslösungen über mehrere Monate hinweg, zumindest über mehrere Wochen hinweg, unzersetzt haltbar sein müssen. In vielen Fällen hat sich jedoch herausgestellt, daß die Silberabscheidelösungen nicht über einen längeren Zeitraum stabil sind. Es wurde beobachtet, daß die Abscheidelösungen dunkel werden. Dabei scheidet sich Silber ab. Derartige Lösungen müssen nach relativ kurzer Zeit ausgetauscht werden, um stabile Produktionsverhältnisse zu gewährleisten.

[0029] Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile der bekannten Verfahren und Silberabscheidelösungen zu vermeiden und insbesondere ein Verfahren und ein Bad zum Abscheiden von Silber durch Ladungsaustausch, insbesondere auf Kupferoberflächen, zu finden, die umweltfreundlich sind und keine Gefährdung für die mit diesen Bädern arbeitenden Personen darstellen. Vor allem soll das Bad über längere Zeit unzersetzt stabil sein. Eine weitere wesentliche Aufgabe besteht auch darin, gut lötbare Schichten beispielsweise auf Kupfer erzeugen zu können, wobei die Anforderungen an die Lötbarkeit denen für den Einsatz in der Leiterplattentechnik entspricht.

[0030] Das Problem wird gelöst durch das Bad gemäß Patentanspruch 1 und das Verfahren nach Patentanspruch 10. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0031] Das erfindungsgemäße Bad und das erfindungsgemäße Verfahren dienen zum stromlosen Abscheiden von Silber auf gegenüber Silber unedleren Metalloberflächen, insbesondere Kupferoberflächen, durch Ladungsaustauschreaktion. Das bedeutet, daß das Bad vorzugsweise keine Reduktionsmittel enthält. Silber wird in diesem Falle ausschließlich oder zumindest überwiegend durch eine Ladungsaustauschreaktion mit dem zu beschichtenden Metall reduziert. Die in dem Bad enthaltenen Silberionen, vorzugsweise Silber(I)-Ionen, werden zu metallischem Silber reduziert, indem gleichzeitig das zu beschichtende Metall nach Gleichung (I) oxidiert und dabei aufgelöst wird. Die zu beschichtende Metalloberfläche wird solange mit einer Silberschicht überzogen, bis die Metalloberfläche lückenlos und porenfrei mit Silber bedeckt ist. Sobald dies erreicht ist, kommt das zu beschichtende Metall nicht mehr mit Silberionen in Kontakt, so daß die Redoxreaktion zum Erliegen kommt.

[0032] Das erfindungsgemäße Verfahren dient insbesondere zum Bilden von Silberschutzschichten auf Kupferoberflächen, insbesondere auf Leiterplatten, zur nachfolgenden Durchführung eines Lötverfahrens, Bondverfahrens, der Einpreßtechnik und/oder zur Herstellung von elektrischen Kontakten. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf die Herstellung reiner Silberschichten.

[0033] Das erfindungsgemäße Bad enthält mindestens einen Silberhalogenokomplex, nicht aber ein Reduktionsmittel für Silber(I)-Ionen.

[0034] Das Verfahren ist zum Überziehen von Kupferoberflächen mit einer festhaftenden, glänzenden Silberschicht hervorragend geeignet. Die Schicht weist vorzugsweise eine Dicke von etwa 0,2 µm auf. Dieser Wert hängt jedoch unter anderem von der Oberflächenstruktur der Kupferoberflächen und von der Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Bades ab. Je rauer die Kupferoberflächen sind, desto dickere Silberschichten können gebildet werden. Die Schicht ist lückenlos und porenfrei und gewährleistet dadurch, daß derart behandelte Leiterplatten problemlos gelötet und gebondet werden können und daß die Anschlußbeine von elektrischen Bauelementen ohne weiteres mechanisch in durchkontaktierte Löcher in Leiterplatten eingepreßt werden können. Einmal mit flüssigem Lot in Kontakt gebrachte Leiterplatten können zudem nochmals gelötet werden, beispielsweise bei einer Reparatur der Platten.

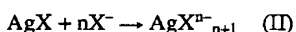
[0035] Die mit derartigen Silberschichten versehenen Platten erfüllen zudem alle Anforderungen, die in der Leiterplattentechnik üblich sind. Insbesondere werden die Forderungen nach ausreichender Lotbenetzung auch nach Auslagerung

unter diversen Bedingungen (siehe Tabelle 1) erfüllt. Außerdem können mit den Silberschichten auch elektrische Kontaktflächen zur Herstellung von Schaltern und Steckkontakten gebildet werden. Es ist ferner nicht erforderlich, harte (biologisch schwer abbaubare) Komplexbildner für Kupferionen einzusetzen, um die sich durch eine Anreicherung von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen einstellenden Nachteile zu vermeiden, die darin bestehen, daß sich die Silberschichten in diesem Falle rot färben und bei einer Einwirkung von Wärme und Feuchtigkeit sehr schnell oxidieren.

**[0036]** Das erfindungsgemäße Bad enthält vorzugsweise kein Nitrat, Sulfid, Thiosulfat und/oder Derivate dieser Verbindungen. Es ist daher äußerst stabil gegen Zersetzung, so daß es über einen langen Zeitraum, beispielsweise Wochen oder sogar Monate, ohne Austausch betrieben werden kann. Während sich bekannte Bäder unter anfänglicher Bildung eines Silberkolloids und nachfolgender Ausfällung von metallischem Silber schnell zersetzen, sind die erfindungsgemäßen Bäder äußerst stabil. Bei der Untersuchung von Bädern mit bekannter Zusammensetzung wurde festgestellt, daß deren Zersetzung insbesondere durch Einwirkung von Licht gefördert wird. Das Problem der Zersetzung der bekannten Bäder hätte demnach auch dadurch vermieden oder zumindest verringert werden können, daß das Bad der Einwirkung von Licht nicht oder nur in geringem Umfange ausgesetzt wird. Dies ist bei Verwendung üblicher Anlagen zur Behandlung von Leiterplatten jedoch nicht ohne weiteres möglich. Jedenfalls würde dies sehr aufwendige konstruktive Maßnahmen zur Kapselung des Bades erfordern. Daher stellt diese Maßnahme keine adäquate Lösung des sich hier stellenden Problems dar. Erst dadurch, daß die erfindungsgemäße Beschichtungslösung weder Nitrat, Sulfid, Thiosulfat noch Derivate dieser Verbindungen, beispielsweise die Säuren und Halbsäuren dieser Verbindungen, wie Bisulfid, und organische Derivate, wie Nitroverbindungen, enthält, wird die Lebensdauer des Bades erheblich verlängert. Ferner sind die erfindungsgemäßen Badlösungen auch stabil gegenüber Sauerstoff, beispielsweise aus der Luft.

**[0037]** Das Bad ist vorzugsweise wäßrig. Es kann jedoch auch andere Lösungsmittel als Wasser enthalten, beispielsweise organische Lösungsmittel. Jedoch sind diese Lösungsmittel wegen deren Brennbarkeit/Flammpunkt und wegen der Probleme bei der Abfallentsorgung zu vermeiden.

**[0038]** Das Bad enthält Silberchloro-, Silberbromo- und/oder Silberiodo-Komplexverbindungen als Silberhalogenokomplexe. Vorzugsweise ist mindestens ein Silberbromokomplex enthalten. Diese Komplexe entstehen durch Komplexbildung aus den entsprechenden Silber(I)- und Halogenidionen, indem beispielsweise ein Silber(I)-Salz mit einem Halogenidsalz in einer Lösung vermischt wird. In der vorzugsweise wäßrigen Lösung bilden sich je nach den molaren Verhältnissen der Silber(I)-Ionenverbindung und der Halogenidverbindung komplexe Anionen gemäß Gleichung (II): beispielsweise



wobei die Komplexstabilität in der Reihe  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  zunimmt. Im Falle der Halogenokomplexe bilden sich bevorzugt die komplexen Anionen  $\text{AgCl}_2^-$  und  $\text{AgCl}_3^{2-}$ , im Falle der Bromide vorzugsweise die komplexen Anionen  $\text{AgBr}_2^-$  und  $\text{AgBr}_3^{2-}$ .

**[0039]** Zur Herstellung der Halogenokomplexe können in der wäßrigen Lösung beispielsweise Silberacetat oder Silbersulfat mit den Alkali- oder Erdalkalihalogenuiden oder den Halogenwasserstoffsäuren in stöchiometrischem Verhältnis vermischt werden (beispielsweise 1 Mol  $\text{Ag}^+$  pro 2–3 Mol Halogenid), wobei sich die komplexen Anionen bilden. Vorzugsweise bilden sich diese Anionen auch bei Mischung der beiden Spezies, wenn diese nicht in stöchiometrischem Verhältnis miteinander vermischt werden. Vorzugsweise wird ein Überschuß der Halogenidionenquelle eingesetzt. Für die meisten Anwendungen wird eine Silberionenkonzentration im Bad von etwa 1 g/l eingestellt. Die Konzentration kann im Bereich von 0,1–20 g/l liegen.

**[0040]** Durch den Einsatz von Silberhalogenid-Komplexverbindungen, die in einem Überschuß von Alkalihalogenid in Lösung gebracht werden, werden stabile Silberabscheidungen in Wasser gebildet. Die Menge freier Silberionen ( $\text{Ag}^+$ ) ist in einer derartigen Lösung so weit zurückgedrängt, daß durch die Austauschreaktion zwischen Kupfermetall und Silberionen stabile, fest haftende Silberschichten gebildet werden. Die Lösungen sind gegen Säuren stabil, so daß die Silberschichten auch bei Einstellung des Bades im stark sauren pH-Bereich abgeschieden werden können. Dadurch wird wahrscheinlich auch der Abtransport der gebildeten Kupferionen von der Plattenoberfläche wesentlich vereinfacht, so daß nur sehr schwache Komplexbildner für Kupfer erforderlich sind.

**[0041]** Der pH-Wert des Bades wird mit pH-Einstellmitteln mit Säuren oder Basen auf einen Wert im Bereich von 0–6, vorzugsweise im Bereich von 2–3,0, eingestellt, beispielsweise mit den komplexen Anionen entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren, nämlich Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Iodwasserstoffsäure. Für eine eventuelle Verschiebung des pH-Wertes zu höheren Werten ist darauf zu achten, daß möglichst keine Basen mit einer Komplexbildungskonstante für Silber(I)-Ionen eingesetzt wird, die größer ist als die der Silber(I)-Halogenide, da sich in diesem Falle die entsprechenden Komplexe des Silbers mit diesen Komplexbildnern bilden. Die entsprechenden Werte für die Komplexbildungskonstanten für Silber sind in Critical Stability Constants, Hrsg. Robert M. Smith und Arthur E. Martell, Plenum Press, New York und London angegeben.

**[0042]** Anstelle der oder zusätzlich zu den Halogenwasserstoffsäuren können auch andere Säuren in der Lösung enthalten sein. Geeignet sind grundsätzlich alle bekannten Mineralsäuren und/oder organischen Säuren sowie deren Mischungen mit Ausnahme der Säuren, deren Anionen Nitrat, Sulfid, Thiosulfat oder deren Derivate sind.

**[0043]** Um sicherzustellen, daß die Leiterplatten auch mehrmals mit flüssigem Lot in Kontakt gebracht werden können, ohne daß die Lötbarkeit beeinträchtigt wird, müssen möglichst lückenlose und porenfreie Silberschichten gebildet werden, da sich andernfalls bereits durch einen einzigen Lötvorgang Oxidschichten auf den freiliegenden Stellen der Kupferoberflächen ausbilden. In diesem Falle würde die Benetzbarkeit der gesamten Oberfläche mit Lot deutlich beeinträchtigt. Daher müssen normalerweise relativ dicke Silberschichten abgeschieden werden, um die genannten Anforderungen zu erfüllen.

**[0044]** Um möglichst zu gewährleisten, daß bereits bei geringer Dicke der Silberschichten keine Poren in der Silberschicht mehr vorhanden sind, kann das Bad zusätzlich zu den Silberkomplexverbindungen mindestens einen Kupferinhibitor enthalten. Durch die Wahl geeigneter Inhibitoren werden die bei der Silberabscheidung noch existierenden Poren

zur Kupferoberfläche verschlossen. Wahrscheinlich wird der Redoxprozess bei der Ladungsaustauschreaktion an Poren dadurch begünstigt, daß sich dort noch selektiv Inhibitorschichten auf den verbleibenden Kupferoberflächen bilden. Dadurch läuft die Abscheidung an diesen Stellen bevorzugt ab. Indem derartige Inhibitoren eingesetzt werden, können auf den Kupferoberflächen abgeschiedene Silberschichten gebildet werden, die gegenüber einer Oxidation durch Sauerstoff auch dann schon eine sehr hohe Resistenz zeigen, wenn noch keine dicken Silberschichten gebildet sind. Dadurch wird die geforderte Mehrfachlötbarkeit spielend erreicht.

[0045] Als Kupferinhibitoren werden vorzugsweise Verbindungen aus der Gruppe, umfassend Triazole, Tetrazole, Imidazole und Pyrazole, ausgewählt. Beispielsweise können Benzotriazol und Tolybenzotriazol eingesetzt werden.

[0046] Zusätzlich ermöglichen weitere Inhibitoren, das Aussehen der Oberfläche positiv zu beeinflussen, indem die vormals durch das Ätzen aufgeraute Kupferschicht eingeebnet wird. Dadurch ist es möglich, glänzende Silberschichten abzuscheiden. Durch Zugabe noch anderer Inhibitoren können auch wasserabweisende Silberschichten erzeugt werden. Alle Schichten sind sehr gut lötbar. Dies kann mit einem Lötwaagentest ermittelt werden.

[0047] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das erfindungsgemäße Bad zusätzlich mindestens einen Komplexbildner für  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, beispielsweise Ethylendiamin, Alanindiessigsäure, Aminotrimethylphosphonsäure und 1-Hydroxyethylen-1,1-Diphosphonsäure.

[0048] Durch Verwendung des Kupferkomplexbildners wird die Bildung von Lücken und Poren in der Silberschicht vermindert. Da sich insbesondere in Poren in der Silberschicht leicht Reaktionsprodukte von Kupfer aus der Ladungsaustauschreaktion anreichern, wird die Austauschreaktion wahrscheinlich behindert. Der Kupferkomplexbildner dient offensichtlich dazu, die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen besser zu solubilisieren, so daß die Ladungsaustauschreaktion leichter vonstatten gehen kann.

[0049] Weiterhin kann das erfindungsgemäße Bad zusätzlich auch mindestens ein Netzmittel, wie einen Polyglykoether, enthalten, beispielsweise ein Alkylaminpolyglykoether.

[0050] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Lösung kann beispielsweise folgendermaßen vorgegangen werden:

[0051] Ein Silbersalz wird in Wasser gelöst und die Lösung anschließend erwärmt, um die Bildung des komplexen Anions zu beschleunigen. Unter Rühren werden dann beispielsweise ein Alkalihalogenid und eine wäßrige Halogenwasserstoffsäure-Lösung zugegeben. Dabei bildet sich zunächst ein Niederschlag des Silberhalogenids. Der Niederschlag löst sich bei fortgesetzter Zugabe des Halogenids aber wieder auf, wobei sich das komplexe Anion bildet, das in wäßriger Lösung löslich ist.

[0052] Silber scheidet sich aus den erfindungsgemäßen Bädern auf Kupferoberflächen schon unterhalb von  $20^{\circ}\text{C}$  ab. Die Abscheiderate wird über die Temperatur der Lösung und die Silberionenkonzentration beeinflusst. Vorzugsweise wird eine Arbeitstemperatur im Bereich von  $35\text{--}50^{\circ}\text{C}$  eingestellt.

[0053] Die erforderliche Dicke der Silberschicht wird in sehr kurzer Zeit erreicht. Innerhalb von 1–5 Minuten wird eine Schicht mit einer Dicke von  $0,1\text{--}0,6\text{ }\mu\text{m}$  Silber abgeschieden. Deshalb eignet sich diese Lösung hervorragend für eine horizontale Leiterplattenproduktion. Die Wahl der Säure und der pH-Wert bestimmen ebenfalls die Abscheidungs-geschwindigkeit.

[0054] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Metalloberflächen des zu beschichtenden Substrats mit der erfindungsgemäßen Lösung in Kontakt gebracht. Üblicherweise werden die Leiterplatten in vertikaler Lage hängend in die hierfür vorgesehenen Behälter eingesenkt, in denen sich die Behandlungsflüssigkeit befindet (Tauchverfahren). Alternativ können auch Behandlungsanlagen eingesetzt werden, in denen die Platten in horizontaler Lage gehalten und durch die sie in horizontaler Richtung hindurch transportiert werden (Horizontaltechnik). In diesem Falle wird die Behandlungsflüssigkeit über Düsen (Sprühdüsen, Spritzdüsen, Schwalldüsen) einseitig oder beidseitig an die Oberflächen der mittels geeigneter Transportorgane (Rollen, Klammern) beförderten und geführten Platten gefördert. Die Platten können in den Horizontalanlagen auch in vertikaler Lage auf einem horizontalen Transportweg durch die Anlage befördert werden.

[0055] Vor der Beschichtung der Kupferoberflächen mit Silber werden die Kupferoberflächen gereinigt und aufgeraut, um die Haftfestigkeit der Silberschicht zu verbessern. Zur Reinigung kann beispielsweise eine Netzmittel enthaltende saure Lösung eingesetzt werden. Dies ist aber nicht unbedingt erforderlich, wenn die Platten vor der Silberbeschichtung nicht unsachgemäß behandelt wurden.

[0056] Gegebenenfalls werden die Platten danach gespült, um Reste der Reinigungsflüssigkeit von den Kupferoberflächen zu entfernen.

[0057] Danach werden die Kupferoberflächen mit einer chemischen Ätzlösung aufgeraut. Hierzu können in der Leiterplattentechnik übliche Ätzlösungen eingesetzt werden, beispielsweise eine saure Natriumperoxodisulfat-Lösung oder eine Kupfer(II)-chlorid-Ätzlösung. Im Anschluß an die Behandlung mit der Ätzlösung wird die Platte nochmals gespült, bevor diese mit dem Silberbad in Kontakt gebracht wird.

[0058] Nach Abschluß der Silberbeschichtung wird die Platte nochmals gespült und anschließend getrocknet.

[0059] Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung:

#### Herstellung erfindungsgemäßer Stammlösungen von Silberhalogenidkomplexen

##### Beispiel A

[0060]  $0,23\text{ g}$  Silberacetat (fest) werden zu einer Lösung von  $25\text{ g}$  Natriumchlorid und  $3\text{ ml } 5\text{ n}$  Salzsäure in Wasser gegeben. Dabei ergibt sich ein Lösungsvolumen von etwa  $30\text{ ml}$ . Die Lösung wird dann auf  $60^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Ein zunächst entstandener Niederschlag löst sich wieder auf. Die Konzentration der Lösung, bezogen auf  $\text{Ag}^{+}$ -Ionen, beträgt  $5\text{ g/l}$ .

##### Beispiel B

[0061]  $128\text{ g}$  Natriumbromid werden in  $150\text{ ml}$  Wasser gelöst und dabei auf  $60^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Nun werden  $1,45\text{ g}$  Silber-

## DE 100 50 862 A 1

sulfat (fest) unter Rühren zugegeben. Nach dem Lösen des Niederschlags wird die Lösung anschließend mit 10 ml 5 n Salzsäure versetzt. Die Lösung wird schließlich auf 200 ml mit Wasser aufgefüllt. Die Konzentration der Lösung, bezogen auf  $\text{Ag}^+$ -Ionen, beträgt 5 g/l.

[0062] Aus den so hergestellten Stammlösungen läßt sich Silber in hervorragender Qualität auf vorgereinigten Kupferflächen und/oder anderen unedleren Metallen abscheiden.

5

### Beispiel 1

[0063] 200 ml einer 5 g/l Silber enthaltenden neutralen Lösung von Silberhalogenidkomplexen wurden zu einer Lösung von 208 g Natriumbromid in 800 ml Wasser gegeben. Die klare Lösung wurde auf 50°C erwärmt und mit 10 ml 5 n Salzsäure versetzt.

10

[0064] In dieses Silberbad wurde eine mit einer sauren Natriumperoxodisulfat-Lösung geätzte Leiterplatte 3 min lang eingetaucht. Auf den freien Kupferflächen schied sich eine fest haftende Silberschicht mit einer Schichtdicke von 0,5 µm ab.

[0065] Die versilberten Kupferflächen wurden anschließend einem Löttest unterworfen. Die Lötbarkeit war hervorragend.

15

### Beispiel 2

[0066] Ein gemäß Beispiel 1 hergestelltes Silberbad mit einem Volumen von 16 l wurde zusätzlich mit 30 ml/l Methansulfonsäure versetzt. Das Bad wurde in eine Sprühmaschine eingefüllt und die Temperatur des Bades auf 38°C eingestellt.

20

[0067] Innerhalb von einer Minute wurde eine Silberschicht mit einer Dicke von 0,5 µm auf geätzten Kupferleiterzügen abgeschieden.

[0068] Die fest haftenden hellmetallischen Silberschichten waren hervorragend lötbar. Selbst durch eine 4 h lange Auslagerung der Leiterplatte bei 150°C wurde die Qualität der Lötbarkeit nicht herabgesetzt.

25

### Beispiel 3

[0069] Ein gemäß Beispiel 1 hergestelltes Bad zum Versilbern wurde mit einem Netzmittel (Alkylaminpolyglykoether) versetzt (100 mg/l).

30

[0070] In dem Bad wurde eine zuvor normal geätzte Kupferplatte bei 35°C 2 min lang versilbert. Die Silberschicht war hellsilbrig und glänzend.

[0071] Die Schicht war auch nach 4 h langer Auslagerung bei 155°C und nach einer 4 h langen Behandlung mit Dampf außerordentlich gut lötbar.

35

### Beispiel 4

[0072] Ein gemäß Beispiel 2 hergestelltes Silberbad wurde mit 0,03 Moll Ethylendiamin (Kupferkomplexbildner) versetzt. Der pH wurde auf einen Wert von 4,0 eingestellt. Während der Silberabscheidung löste sich kontinuierlich Kupfer auf, so daß die Konzentration von  $\text{Cu}^{2+}$  in dem Bad fortwährend anstieg.

40

[0073] Die Silberschichten wiesen auch nach Erreichen einer Konzentration von  $\text{Cu}^{2+}$  von 1,0 g/l keine Fehler auf. Derartige Fehler, die darin bestehen, daß sich die Silberschichten rot färben und bei einer Einwirkung von Wärme und Feuchtigkeit sehr schnell oxidieren, treten üblicherweise dann auf, wenn ein Komplexbildner für  $\text{Cu}^{2+}$  nicht verwendet wird. Die hellsilbrigen Schichten waren gut lötfähig.

45

### Beispiel 5

[0074] Ein gemäß Beispiel 2 hergestelltes Silberbad wurde mit 0,05 mol/l 1-Hydroxyethylen-1,1-diphosphonsäure versetzt. Der pH wurde auf einen Wert von 3,0 eingestellt.

50

[0075] Die Silberschichten wiesen auch nach Erreichen einer Konzentration von  $\text{Cu}^{2+}$  von 2,0 g/l keine Fehler auf.

[0076] Die Silberschicht war auch nach Auslagerung im Dampftest nach IEC 68-2-20 (4 h @ 98°C–100°C) gut lötfähig.

### Beispiel 6

55

[0077] Ein gemäß Beispiel 5 angesetztes Silberbad wurde mit 1,0 g/l Benzotriazol (Kupferinhibitor) versetzt. Nach einer 2 min langen Beschichtung von Leiterplatten mit Silber aus diesem Elektrolyten bei 35°C wurden Löttests mit und ohne Auslagerung durchgeführt.

[0078] Alle bekannten Tests (Dampftest nach IEC-2-20 (4 h @ 98°C–100°C), trockne Wärme nach IEC 68-2-2 (72 h @ 70°C, 96 h @ 100°C), Feuchte nach IEC-2-3 (4 d (Tage), 10 d, 21 d, 56 d @ 40°C/93% rel. Feuchte) und Wärme nach IEC 68-2-67 (168 h @ 8500/85% rel. Feuchte, alternativ 40°C/90% rel. Feuchte) sowie Migrationstests nach IPC-TM-650 No. 2.6.14) wurden durchgeführt. Ferner wurden für die praktische Anwendung relevante Lötuntersuchungen mit der Lötwaage, mit der die Benetzungskraft im Lot gemessen wird, sowie Untersuchungen zum Lötverhalten im Reflow-Ofen und mit der Lötwellen durchgeführt. Die Ergebnisse waren positiv und erfüllten alle Anforderungen der Leiterplattenindustrie.

65

## Beispiel 7

[0079] Ein gemäß Beispiel 5 angesetztes Silberbad wurde mit einer Mischung von 0,6 g/l Benzotriazol und 0,4 g/l Toluylbenzotriazol versetzt. Der pH wurde auf einen Wert von 2,0 eingestellt.

5 [0080] Die aus diesem Bad bei 35°C während einer Beschichtungszeit von 2 min abgeschiedenen Silberschichten waren sehr homogen und erzielten bei allen Löttests ausgezeichnete Werte.

Tabelle

Auslagerungsbedingungen zur Ermittlung der Lötbarkeit

Internationaler Standard	Beschreibung	Bedingungen	Zeitdauer
Interne Testbedingungen	Trockne Hitze	155°C	4 h
IEC 68-2-2	Trockne Hitze	70°C, 100°C	72 h, 96 h
IEC 68-2-3	Hohe Feuchte	40°C, 93 % rel. Feuchte	4 d, 10 d, 21 d, 56 d
IEC 68-2-20	Dampftest	98 - 100°C	4 h
IEC 68-2-67	Hohe Temperatur, hohe Feuchte	85°C, 85 % rel. Feuchte	24 h
IPC TM 650 No. 2.6.3.3	Oberflächenisolationswiderstand	85°C, 85 % rel. Feuchte 45 - 50 Volt DC	168 h

## Patentansprüche

1. Bad zum stromlosen Abscheiden von Silber auf gegenüber Silber unedleren Metalloberflächen durch Ladungsaustauschreaktion, insbesondere auf Kupfer, enthaltend mindestens einen Silberhalogeno-Komplex, nicht aber ein Reduktionsmittel für  $\text{Ag}^+$ -Ionen.
2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung mindestens einen Silberbromo-Komplex enthält.
3. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Lösung auf einen Wert im Bereich von 0 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 3,0, eingestellt ist.
4. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberabscheidebad kein Nitrat, Sulfit, Thiosulfat und/oder Derivate dieser Verbindungen enthält.
5. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich mindestens einen Kupferinhibitor enthält.
6. Bad nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Kupferinhibitor ausgewählt ist aus der Gruppe der Verbindungen, umfassend Triazole, Tetrazole, Imidazole und Pyrazole.
7. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich mindestens einen Komplexbildner für  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen enthält.
8. Bad nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Komplexbildner für  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen ausgewählt ist aus der Gruppe der Verbindungen, umfassend Ethylendiamin, Alanindiessigsäure, Amino-trimethylphosphonsäure, 1-Hydroxyethylen-1,1-Diphosphonsäure.
9. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich mindestens ein Netzmittel enthält.
10. Verfahren zum stromlosen Abscheiden von Silber auf gegenüber Silber unedleren Metalloberflächen durch Ladungsaustauschreaktion, mit folgenden Verfahrensschritten:
  - a. Bereitstellen eines Silberabscheidebades, enthaltend mindestens einen Silberhalogeno-Komplex, nicht aber ein Reduktionsmittel für  $\text{Ag}^+$ -Ionen; und
  - b. In-Kontakt-Bringen eines die Metalloberflächen aufweisenden Substrats mit der Lösung.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad mindestens einen Silberbromo-Komplex enthält.



## DE 100 50 862 A 1

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Bades auf einen Wert im Bereich von 0 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 3,0, eingestellt wird.
  13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberabscheidebad kein Nitrat, Sulfit, Thiosulfat und/oder Derivate dieser Verbindungen enthält.
  14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad zusätzlich mindestens einen Kupferinhibitor enthält. 5
  15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Kupferinhibitor ausgewählt ist aus der Gruppe der Verbindungen, umfassend Triazole, Tetrazole, Imidazole und Pyrazole.
  16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad zusätzlich mindestens einen Komplexbildner für  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen enthält. 10
  17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Komplexbildner für  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen ausgewählt ist aus der Gruppe der Verbindungen, umfassend Ethylendiamin, Alanindiessigsäure, Aminotrimethylphosphonsäure, 1-Hydroxyethylen-1,1-Diphosphonsäure.
  18. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad zusätzlich mindestens ein Netzmittel enthält. 15
  19. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 18 zum Beschichten von Strukturen aus Kupfer mit Silber.
  20. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 18 zum Bilden von Silberschutzschichten auf den Metalloberflächen, insbesondere auf Leiterplatten, zur nachfolgenden Durchführung eines Lötverfahrens, Bondverfahrens, der Einpreßtechnik und/oder zur Herstellung von elektrischen Kontakten. 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

- Leerseite -